

24-82  
17-22, 32-48

DERWENT-ACC-NO: 1985-150462

DERWENT-WEEK: 198525

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium - with recording  
layer contg. cyanine dye and quenching agent

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP [DENK]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0193060 (October 15, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 60083892 A</u>	May 13, 1985	N/A
023 N/A		
JP 92041671 B	July 9, 1992	N/A
027 B41M 005/26		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60083892A	N/A	1983JP-0193060
October 15, 1983		
JP 92041671B	N/A	1983JP-0193060
October 15, 1983		
JP 92041671B	Based on	JP 60083892
N/A		

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B023/01 , G11B007/24 , G11C013/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60083892A

BASIC-ABSTRACT:

Medium comprises a recording layer (A) on a base plate. Layer (A) comprises dye compsn. contg. (a) dye of formula (I) and (b) quencher. In (I), Z is atomic gp. necessary to form a condensed benzene ring or naphthalene ring; R1 is (un) substd. alkyl, aryl or alkenyl; R2 is (un)substd. aryl; L1 and L2 are each (un)substd. methine; l is 1 or 2; Y is atomic gp. necessary to form a

nitrogen-contg. hetero ring; m is 0 or 1; R4 is (un)subst'd. alkyl, aryl or alkenyl; X- is anion; and n is 0 or 1.

ADVANTAGE - Medium has reduced deterioration on reproducing and storage. (I)  
has good solubility and low crystallinity characteristics on storing in daylight, on erasing and on rewriting. Cpd. (a) has a good solubility and little crystallizes. The optical recording medium is written or read by a semiconductor laser, He-Ne laser, He-Cd laser, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM RECORD LAYER CONTAIN CYANINE DYE  
QUENCH

AGENT

DERWENT-CLASS: A89 E23 G06 P75.

CPI-CODES: A12-L01; A12-L03; A12-W01; E05-L; E05-M; E05-N; E25-B;  
G06-C06;  
G06-D; G06-F05;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A427 A428 A429 A546 A678 A960 B701 B711 B741 B819  
B831 C316 C710 F012 F013 F014 F015 F016 F431 G010  
G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G020  
G021 G022 G023 G024 G029 G040 G100 G221 H101 H102  
H103 H141 H142 H143 H401 H402 H441 H442 H481 H494  
H498 H594 H600 H602 H608 H609 H641 H642 H643 H721  
J011 J012 J172 J197 J271 J272 J311 J371 J372 J390  
J581 J582 J598 K442 K499 K840 K899 L145 L199 L354  
L355 L440 L471 L560 M113 M115 M119 M121 M122 M123  
M124 M134 M135 M142 M210 M211 M212 M213 M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M240 M261 M262 M263 M273 M280 M281 M282 M283  
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M331  
M333 M340 M342 M343 M344 M349 M351 M371 M381 M382  
M383 M391 M392 M411 M510 M520 M521 M530 M531 M532  
M533 M540 M620 M630 M782 M903 Q345 Q349 Q454 R043

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

B634 D012 D013 D014 D016 D019 D022 D023 D601 D770  
E160 E199 E280 E400 E460 E520 E530 E600 E720 E850

F012 F013 F015 F730 G001 G002 G010 G012 G013 G019  
G020 G021 G029 G100 H1 H141 H181 H2 H201 H341  
H541 H602 H608 H642 H7 H721 H722 H724 J011 J171  
K0 K431 L7 L721 M1 M113 M115 M119 M126 M133  
M134 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272  
M273 M280 M281 M282 M283 M312 M313 M314 M321 M332  
M342 M381 M383 M391 M411 M412 M511 M512 M520 M521  
M531 M532 M533 M540 M782 M903 Q344 Q345 Q349 Q454  
R043 W003 W030 W031 W323 W336

UNLINKED-RING-INDEX-NUMBERS: 01142; 01157 ; 01272 ; 01683 ; 02683 ;  
02695  
; 02709 ; 02736 ; 02921 ; 02928 ; 02933 ; 07948 ; 48866

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 3002 0209 0222 0231 0232 0233 0304 0305 0759 0760 0934  
1212 1233  
1974 1982 1990 1995 2010 2016 2194 2198 2201 2203 2208 2589 2599 2611  
2682 2718  
2805  
Multipunch Codes: 014 034 04- 041 046 055 056 061 062 063 103 134 135  
137 231  
236 247 252 253 305 311 334 353 359 477 50& 516 518 524 541 550 609  
658 688 720  
726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-065799

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-113383

PAT-NO: JP360083892A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60083892 A  
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM  
PUBN-DATE: May 13, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NANBA, NORIYOSHI

ASAMI, SHIGERU

AOI, TOSHIKI

TAKAHASHI, KAZUO

KUROIWA, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58193060

APPL-DATE: October 15, 1983

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B023/01 , G11B007/24 , G11C013/04

US-CL-CURRENT: 430/290

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the recording medium generating no regenerative deterioration due to reading light and improved in the light fastness and deterioration caused by preservation in a light chamber, constituted by providing a recording layer comprising a coloring matter composition containing a compound having a specific structural formula as coloring matter and a quencher on a base material.

CONSTITUTION: In an optical recording medium wherein a recording layer

comprising a coloring matter composition is provided on a base material, a compound represented by formula [wherein Z is an atomic group necessary for forming a fused benzene ring or a naphthalene group, R<sub>1</sub> is (substituted)alkyl, aryl or alkenyl, R<sub>2</sub> is (substituted)aryl, L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub> are (substituted)methine, l is 1, 2, Y is an atomic group necessary for forming a nitrogen-containing heterocyclic ring, m is 0, 1, R<sub>4</sub> is (substituted)alkyl, aryl or alkenyl, X<sup>-</sup> is an anion and n is 0, 1] is used as a coloring matter and a quencher (pref., a transition metal chelate compound) is contained in the coloring matter composition.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-83892

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月13日

B 41 M 5/26

6906-2H

C 09 B 23/01

6785-4H

G 11 B 7/24

8421-5D

G 11 C 13/04

7341-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全23頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑮ 特 願 昭58-193060

⑯ 出 願 昭58(1983)10月15日

⑰ 発 明 者 南 波 憲 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑱ 発 明 者 浅 見 茂 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 青 井 利 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 石井 陽一  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

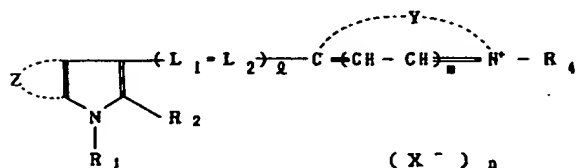
光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 色素の組成物からなる記録層を基体上に有する光記録媒体において、

色素が、下記一般式 (I) で示される化合物からなり、色素の組成物中にクエンチャーが含まれていることを特徴とする光記録媒体。

一般式 (I)



〔上記一般式 (I.) において、

Z は、縮合ベンゼン環またはナフタレン環を形成するのに必要な原子群を表わし、

R<sub>1</sub> は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、R<sub>2</sub> は、置換または非置換のアリール基を表わし、L<sub>1</sub> および L<sub>2</sub> は、それぞれ、置換または非置換のメチン基を表わし、

q は、1 または 2 であり、

Y は、含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わし、

m は、0 または 1 であり、

R<sub>4</sub> は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、X<sup>-</sup> は、アニオンを表わし、

n は、0 または 1 である。〕

(2) 色素の組成物中に樹脂が含まれる特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

(3) クエンチャーが、遷移金属キレート化合物である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

(4) 基体裏面側から書き込みおよび読み出しを行うように構成した特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 記録層中に反射層が積層されていない特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### I 発明の背景

##### 技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

##### 先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読

み出しを行うビット形成タイプのものがある。

このようなビット形成タイプの媒体、特にそのうち、装置を小型化できる半導体レーザーを光源とするものにおいては、これまで、Teをド体とする材料を記録層とするものが大半をしめている。

しかし、近年、Te系材料が有毒であること、そしてより高感度化する必要があること、より製造コストを安価にする必要があることから、Te系にかえ、色素を主とした有機材料系の記録層を用いる媒体についての提案や報告が増加している。

例えば、He-Nレーザー用としては、スクワリウム色素(特開昭58-48221号、V.B. Jipson and C.R.Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18(1) 105(1981))や、金属フタロシアニン色素(特開昭57-82084号、同57-82095号)などを用いるものがある。

また、金属フタロシアニン色素を半導体レーザー用として使用した例(特開昭58-86795号)

もある。

これらは、いずれも色素を蒸着により記録層薄膜としたものであり、媒体製造上、Te系と大差はない。

しかし、色素蒸着膜のレーザーに対する反射率は一般に小さく、反射光量のビットによる変化(減少)によって読み出し信号をうる、現在行われている通常の方式では、大きなS/N比をうることができない。

また、記録層を担持した透明基体を、記録層が対向するようにして一体化した、いわゆるエアースンドイッチ構造の媒体とし、基体をとおして書き込みおよび読み出しを行うと、書き込み感度を下げずに記録層の保護ができ、かつ記録密度も大きくなる点で有利であるが、このような記録再生方式も、色素蒸着膜では不可能である。

これは、通常の透明樹脂製基体では、屈折率がある程度の値をもち(ポリメチルメタクリレートで1.5)、また、表面反射率がある程

度大きく(同 4%)、記録層の基体をとおしての反射率が、例えばポリメチルメタクリレートでは60%程度以下になるため、低い反射率しか示さない記録層では検出できないからである。

色素蒸着膜からなる記録層の、読み出しのS/N比を向上させるためには、通常、基体と記録層との間に、A2等の蒸着反射膜を介在させている。

この場合、蒸着反射膜は、反射率を上げてS/N比を向上させるためのものであり、ピット形成により反射膜が露出して反射率が増大したり、あるいは場合によっては、反射膜を除去して反射率を減少させるものであるが、当然のことながら、基体をとおしての記録再生はできない。

同様に、特開昭 55-161880号には、IR-132色素(コダック社製)とポリ酢酸ビニルとからなる記録層、また特開昭57-74845号には、1,1'-ジエチル-2,2'-トリカルボシアニ

ンイオダイドとニトロセルローズとからなる記録層、さらには R.Y.Law, et al., Appl. Phys. Lett. 39 (8) 718 (1981) には、3,3'-ジエチル-1,2'-アセチルチアテトラカルボシアニンとポリ酢酸ビニルとからなる記録層など、色素と樹脂とからなる記録層を塗布法によって設けた媒体が開示されている。

しかし、これらの場合にも、基体と記録層との間に反射膜を必要としており、基体裏面側からの記録再生ができない点で、色素蒸着膜の場合と同様の欠点をもつ。

このように、基体をとおしての記録再生が可能であり、T<sub>0</sub>系材料からなる記録層をもつ媒体との互換性を有する、有機材料系の記録層をもつ媒体を実現するには、有機材料自身が大きな反射率を示す必要がある。

しかし、従来、反射層を積層せずに、有機材料の単層にて高い反射率を示す例はきわめて少ない。

わずかに、バナジルフタロシアニンの蒸着膜が高反射率を示す旨が報告(P.Kivits, et al., Appl. Phys. Part A 28 (2) 101 (1981)、特開昭55-87033号)されているが、おそらく昇華温度が高いためであろうと思われるが、書き込み速度が低い。

また、チアゾール系やキノリン系等のシアニン色素やメロシアニン色素でも、高反射率が示される旨の報告(山本他、第27回 応用物理学会予稿集 1p-P-9 (1980))されており、これにもとづく提案が特開昭 58-112780号になされているが、これら色素は、特に塗膜として設けたときに、溶剤に対する溶解度が小さく、また結晶化しやすく、さらには読み出し光に対してきわめて不安定でただちに脱色してしまい、実用に供しえない。

このような実状に鑑み、本発明者らは、先に、溶剤に対する溶解度が高く、結晶化も少なく、かつ熱的に安定であって、塗膜の反射率が高いインド<sup>ネ</sup>ン系<sup>ン</sup>のシアニン色素を単層膜とし

て用いる旨を提案している(特開昭 57-134387号、同 57-134170号)。

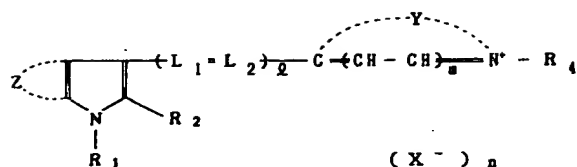
また、インド<sup>ネ</sup>ン系、あるいはチアゾール系、キノリン系、セレナゾール系等の他のシアニン色素においても、長鎖アルキル基を分子中に導入して、溶解性の改善と結晶化の防止がはかれることを提案している(特開昭 57-182588号、同 57-177778号等)。

さらに、光安定性をまし、特に読み出し光による脱色(再生劣化)を防止するために、シアニン色素にクエンチャーを添加する旨の提案を行っている(特開昭 57-168832号、同 57-168048号等)。

ところで、色素の1つとして、下記一般式(I)で示される色素が知られている。(米特許第 3815810号、同第 3314788号、同第 3505070号、特公昭47-20727号、同58-48343号、同58-14111号、同58-1788号等)。



## 一般式 (I)



(上記一般式 (I) において、

Z は、縮合ベンゼン環またはナフタレン環を形成するのに必要な原子群を表わし、

R<sub>1</sub> は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、

R<sub>2</sub> は、置換または非置換のアリール基を表わし、

L<sub>1</sub> および L<sub>2</sub> は、それぞれ、置換または非置換のメチン基を表わし、

m は、1 または 2 であり、

Y は、含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わし、

n は、0 または 1 であり、

R<sub>4</sub> は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、

X<sup>-</sup> は、アニオンを表わし、

n は、0 または 1 である。)

これら色素は、特にハロゲン化銀写真用として用いられるものである。

本発明者らは、これら色素を用いて記録層を形成し、光記録媒体としたところ、反射層を積層することなく、単層膜でも、基体をとおして書き込みと読み出しができることが確認された。

しかし、書き込み後の読み出しの際に、読み出し光のくりかえし照射によって色素が脱色し、読み出しの S/N 比が劣化してしまう再生劣化が大きく、実用に耐えないという欠点が発見した。

## II 発明の目的

本発明の主たる目的は、再生劣化が改善された、上記一般式 (I) で示される色素を含む記録層を有する光記録媒体を提供することにある。

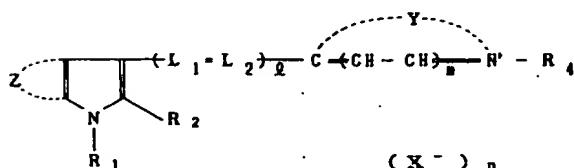
このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、

色素の組成物からなる記録層を基体上に有する光記録媒体において、

色素が、下記一般式 (I) で示される化合物からなり、色素の組成物中にクエンチャーが含まれていることを特徴とする光記録媒体である。

## 一般式 (I)



(上記一般式 (I) において、

Z は、縮合ベンゼン環またはナフタレン環を形成するのに必要な原子群を表わし、

R<sub>1</sub> は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、

R<sub>2</sub> は、置換または非置換のアリール基を表わし、

L<sub>1</sub> および L<sub>2</sub> は、それぞれ、置換または非置換のメチン基を表わし、

m は、1 または 2 であり、

Y は、含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わし、

n は、0 または 1 であり、

R<sub>4</sub> は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、

X<sup>-</sup> は、アニオンを表わし、

n は、0 または 1 である。)

### III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明において用いる色素は、上記一般式(I)で示されるものである。

上記一般式(I)において、両端の含窒素環のN原子に結合するR<sub>1</sub>およびR<sub>4</sub>は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わす。

この場合、これらの基の炭素原子数には特に制限はない。また、アルキル基としては、鎖状であっても環状であってもよい。

そして、これらの基が置換体である場合、置換基としては、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルキルオキシ基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールカル

ボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールアミド基、アリールスルホンアミド基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アリールカルバモイル基、アリールスルファモイル基、ハロゲン原子等、あるいはアルキル基、アリール基、さらにはこれらの1つ以上が他を置換したものなどがある。

なお、後述の  $m$  が0であり、アニオン(X<sup>-</sup>)が存在しないときには、R<sub>1</sub>またはR<sub>4</sub>がスルホまたはカルボキシの負イオンで置換された基となり、分子内塩を形成することもできる。

また、一般式(I)の左端のインドール環またはベンズインドール環の2位に結合するR<sub>2</sub>は、置換または非置換のアリール基(特にフェニル基)である。

この場合、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコシキ基等が挙げられる。

一方、Zは、縮合ベンゼン環またはナフタレン環を形成するのに必要な原子群を表わし、これによりメチン鎖の左端には、インドールまたはベンズインドール環(α-またはβ-のいずれの異性体でもよい)が結合するものである。

そして、これら環中の所定の位置には、さらに他の置換基が結合していてもよい。

このような置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アル

キルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等、

あるいはこれらの1種以上がこれらのうちの他の基をさらに置換したものなど、種々の置換基であってよい。

さらに、メチン鎖の右端には、Yによって完成される含窒素ヘテロ環が結合する。ただし、メチン鎖とN原子とは、 $m=0$ にてメチン鎖に結合する炭素原子のとなり位置するか、 $m=1$ にて、ヘテロ環中、メチン鎖に結合する炭素原子とジメチンを介して位置する。

このような場合、Yを含む右端の環としては、シアニン色素における公知の種々の含窒素ヘテロ環いずれであってもよい。

例えば、チアゾール環、ベンズチアゾール環、ナフトチアゾール環(αおよびβ)、チアジゾール環、オキサゾール環、ベンズオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、セレナゾール環、ベンズセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、キノリン環、ピリミジン環、キノキ

サリン環、キナゾリン環、フタラジン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、インドール環（特に、3, 3-ジアルキル-2-インドレニル等）、ナフチリジン環、チアゾロピリジン環、チアゾロキノリン環、オキサゾロキノリン環、ピロロピリジン環等である。

そして、これら環には、上記左端のインドール環またはベンズインドール環と同様の置換基が結合してもよい。

さらに、 $L_1$  および  $L_2$  は置換基を有してもよいメチン基であるが、通常はCHである。

また、 $n$  は1または2である。

なお、 $X^-$  は、アニオン、例えば

$Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$ ,  $Cl-C_6H_4-SO_3^-$ ,  $BF_4^-$  等を表わす。


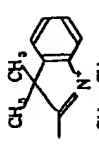

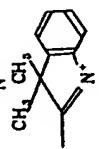

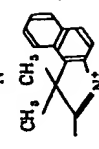

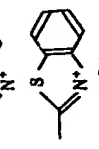

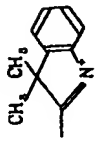

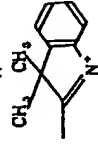

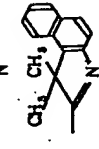

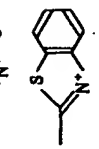

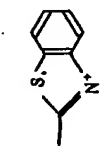

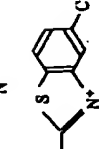

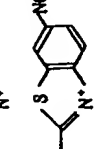

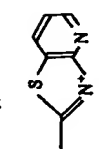

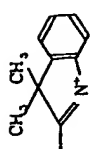

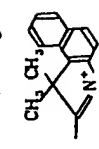

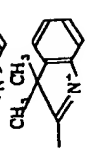

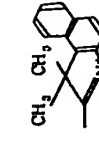

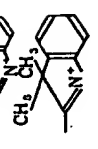

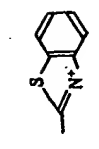

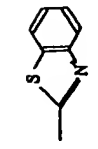

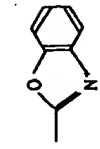

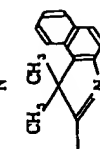

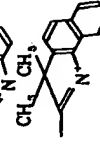

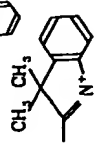

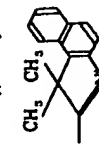
そして、 $n$  は0または1である。

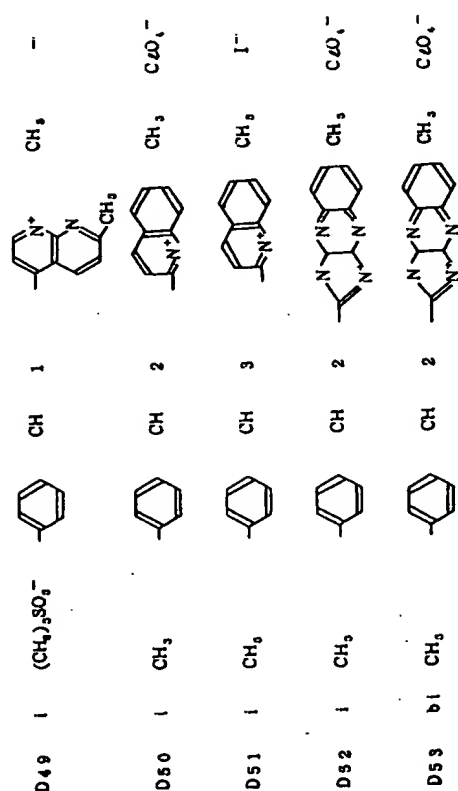
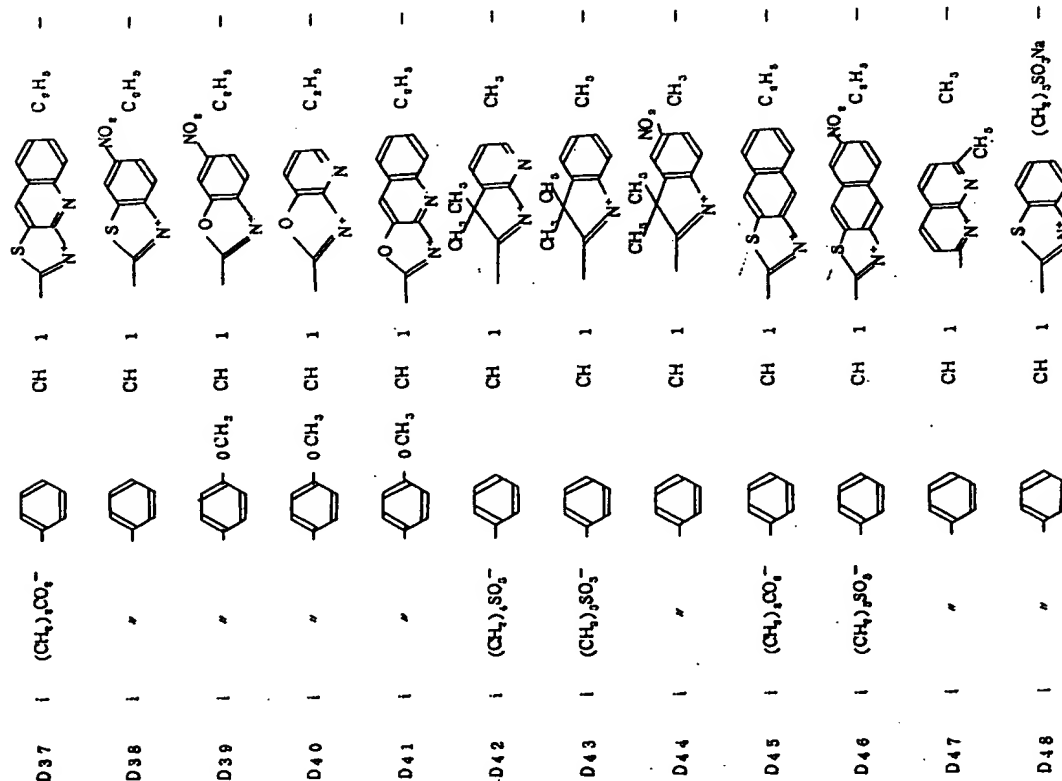
次に、上記一般式(I)で示されるシアニ色素の具体例を挙げる。

なお、下記において、 $\Phi$  は左端のZを含む環であり、このうちiがインドール環、biがベンズインドール環を表わす。

また、 $\Psi$  はYを含む環である。

$\Phi$	$R_1$	$R_2$	$L_1, L_2$	O	$\Psi$	$R_3$	$X^-$
D1	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D2	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D3	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D4	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		CH	1		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
D6	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D7	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D8	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D9	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D10	CH <sub>3</sub>		CH	1		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-
D11	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
D12	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

D25	b1	CH <sub>3</sub>		CH	2		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D26	b1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		CH	3		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D27	b1	CH <sub>3</sub>		CH	3		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D28	b1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		CH	2		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D29	b1	CH <sub>3</sub>		CH	2		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-
D30	b1	CH <sub>3</sub>		CH	3		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-
D31	b1	CH <sub>3</sub>		CH	3		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-
D32	1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CH	1		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-
D33	5-C <sub>2</sub> -1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CH	1		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-
D34	1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CH	1		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-
D35	1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CH	1		NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-
D36	1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CH	1		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-
D13	1	CH <sub>3</sub>		CH	2		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D14	1	CH <sub>3</sub>		CH	2		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D15	1	CH <sub>3</sub>		CH	3		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D16	1	CH <sub>3</sub>		CH	3		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D17	b1	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>
D18	b1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		CH	1		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I <sup>-</sup>
D19	b1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		CH	1		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D20	b1	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D21	b1	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D22	b1	CH <sub>3</sub>		CH	1		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D23	b1	CH <sub>3</sub>		CH	2		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
D24	b1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		CH	2		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>



これら色素は、 $n = 1$ または2の場合、米国特許第 3815810号、同第 3314798号、同第 3505070号、特公昭47-20727号、同58-48343号、同58-14111号、同 58-1788号等に従い合成される。

また、 $n = 2$ および3の場合は、J.Chemical Society, 1268 (1961), Berichte, 94, 838 (1961), Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43, 1588 (1970) に準じて、メチン鎖を延長し、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドとした後、上記方法に従い合成される。

さらに、このような色素は、通常、単量体の形で記録層中に含有させられるが、必要に応じ、重合体の形で含有させられてもよい。

この場合、重合体は、色素の2分子以上を有するものであって、これら色素の縮合物であってもよい。

例えば、 $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ 等の官能基の1種以上を、1個または2個以上有する上記色素の単独ないし共縮合物、

あるいはこれらと、ジアルコール、ジカルボン酸ないしその塩化物、ジアミン、ジないしトリイソシアナート、ジエポキシ化合物、酸無水物、ジヒドラジド、ジイミノカルボナート等の共縮合成分や他の色素との共縮合物がある。

あるいは、上記の官能基を有する色素を、単独で、あるいはスペーサー成分や他の色素とともに、金属系架橋剤で架橋したものであってもよい。

この場合、金属系架橋剤としては、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシド、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のキレート（例えば、 $\beta$ -ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール性活性水素化合物等を配位子とするもの）、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアシレートなどがある。

さらには、 $-OH$ 基、 $-OCO R$ 基 および  $-COOR$ 基（ここに、 $R$ は、置換ないし非置換のアルキル基ないしアリール基である）のうちの少なくとも1つを有する色素の1種または2種以上、あるいはこれと他のスペーサー成分ないし他の色素とをエステル交換反応によって、 $-COO-$ 基によって結合したものの使用可能である。

この場合、エステル交換反応は、チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシドを触媒とすることが好ましい。

加えて、上記の色素は、樹脂と結合したものであってもよい。

このような場合には、所定の基を有する樹脂を用い、上記の重合体の場合に準じ、樹脂の側鎖に、縮合反応やエステル交換反応によったり、架橋によったりして、必要に応じスペーサー成分等を介し、色素を連結する。

このような色素は、本発明の効果をそこなわない範囲で、他の色素と組み合わせて記録層を

形成してもよい。

記録層中には、必要に応じ、樹脂が含まれていてもよい。

用いる樹脂としては、自己酸化性、解重合性ないし熱可塑性樹脂が好適である。

これらのうち、特に好適に用いることができる樹脂には、以下のようなものがある。

#### i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1など。

#### ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-プロピレンターポリマー (EPT) など。

この場合、モノマーの重合比は任意のものとすることができる。

#### iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### iv) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとすることができる。

## v) ポリスチレン

## vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体 (A S 樹脂)、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (A B S 樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (S M A 樹脂)、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (S B R)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## vii) スチレン型重合体

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2, 5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンとメタクリル酸エステルと

の共重合体。

## viii) クマロン-インデン樹脂

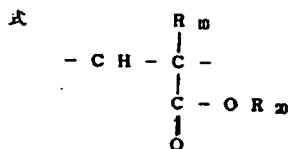
クマロン-インデン-スチレンの共重合体。

## ix) テルペン樹脂ないしピコライト

例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や、 $\beta$ -ピネンから得られるピコライト。

## x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。



上記式において、 $R_{10}$ は、水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{20}$ は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 $R_{10}$ は、水素原子または炭素原子数1~4の低級アルキル基、特に水素原

子またはメチル基であることが好ましい。

また、 $R_{20}$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~8であることが好ましく、また、 $R_{20}$ が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基（特に、ジアルキルアミノ基）であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

## xi) ポリアクリロニトリル

## xii) アクリロニトリル共重合体

例えば、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合

体、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリロニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## xiii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリロニトリルにアセトンを作作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

## xiv) ポリ酢酸ビニル

## xv) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

## xvi) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチル

エーテルなど。

#### xxvii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン 6、ナイロン 6-6、ナイロン 6-10、ナイロン 6-12、ナイロン 9、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 13 等の通常のホモナイロンの他、ナイロン 6/6-6/6-10、ナイロン 6/6-6/12、ナイロン 6/6-6/11 等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

#### xxviii) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。

そして、これらのうちでは、特に脂肪族二

塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば、無水フタル酸とグリセリンとの縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪族、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

#### xxix) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

#### xxx) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類とジイソシアナート類との縮合によって得られるポリウレタン樹

脂、とりわけ、アルキレングリコールとアルキレンジイソシアナートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

#### xxxi) ポリエーテル

スチレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキシドおよびグリコール、ポリプロピレンオキシドおよびグリコール、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシドなど。

#### xxxii) セルロース誘導体

例えば、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種エステル、エーテルないしこれらの重合体。

#### xxxiii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタン

カーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

#### xxxiv) アイオノマー

メタクリル酸、アクリル酸などの Na、

Li、Zn、Mg 塩など。

#### xxxv) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサノンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物。

#### xxxvi) キシレン樹脂

例えば、m-キシレンまたはメシチレンとホルマリンとの縮合物、あるいはその変性体。

#### xxxvii) 石油樹脂

C5 系、C9 系、C5-C9 共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

xxxviii) 上記 i) ~ xxxvii) の 2 種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。



なお、自己酸化性、熱可塑性等の樹脂の分子量は、種々のものであってよい。

このような樹脂と前記の色素とは、通常、重量比で1対0.1~100の広範な量比にて設けられる。

このような記録層中には、クエンチャーが含まれる。

これにより、読み出し光のくりかえし照射によるS/N比の再生劣化が減少する。また、明室保存による耐光性が向上する。

クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に、再生劣化が減少すること、そして色素結合樹脂との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni、Co、Cu、Mn、Pd、Pt等が好ましく、特に下記の化合物が好適である。

## 1) アセチルアセトナートキレート系

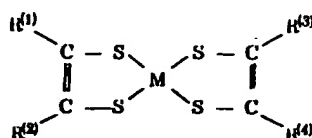
Q1-1 Ni(II) アセチルアセトナート

Q1-2 Cu(II) アセチルアセトナート

Q1-3 Mn(II) アセチルアセトナート

Q1-4 Co(II) アセチルアセトナート

## 2) 下式で示されるビスジチオールα-ジケトン系



ここに、 $R^{(1)} \sim R^{(4)}$ は、置換ないし非置換のアミール基またはアリール基を表わし、Mは、Ni、Co、Cu、Pt、Pd等の遷移金属原子を表わす。

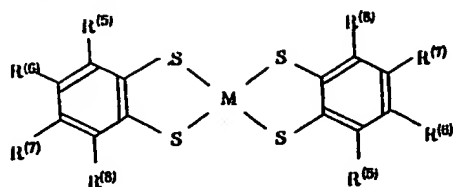
この場合、Mは一電荷をもち、4級アンモニウムイオン等のカチオン(Cat)と塩を形成してもよい。

なお、以下の記載において、phはフェニル基、

ル基は、 $\phi$ は1,4-フェニレン基、 $\phi'$ は1,2-フェニレン基、benzは均上にてとなりあう基が互いに結合して縮合ベンゼン環を形成することを表わすものである。

	$R^{(1)}$	$R^{(2)}$	$R^{(3)}$	$R^{(4)}$	M	Cat
Q2-1	ph	ph	ph	ph	Ni	$N^+(C_4H_9)_4$
Q2-2	$CH_3CO$	$CH_3CO$	$CH_3CO$	$CH_3CO$	Ni	
Q2-3	$\phi N(C_4H_9)_4$	ph	$\phi N(C_4H_9)_4$	ph	Ni	
Q2-4	$\phi N(CH_3)_4$	ph	$\phi N(CH_3)_4$	ph	Ni	
Q2-5	ph	ph	ph	ph	Ni	

## 3) 下配式で示されるビスフェニルジチオール系



ここに、 $R^{(6)}$  および  $R^{(9)}$  は、水素またはメチル基、エチル基などのアルキル基、 $Cl$  などのハロゲン原子、あるいはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基、等を表わし、

$M$  は、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Pl$  等の遷移金属原子を表わす。

また、上記構造の  $M$  は一価荷をもつて、4級アンモニウムイオン等のカチオン (Cat) と塩を形成してもよく、さらに  $R$  は  $M$  の上下  $R$  は、さらに他の配位子が結合していてもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

	$R^{(6)}$	$R^{(7)}$	$R^{(8)}$	$M$	Cat
Q3-1	H	H	H	Ni	$N^+(C_2H_5)_4$
Q3-2	H	$CH_3$	H	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-3	H	$Cl$	H	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-4	$CH_3$	H	$CH_3$	Ni	$N^+(CH_3)_5C_{10}H_{15}$
Q3-5	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-6	H	$Cl$	H	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-7	$Cl$	$Cl$	$Cl$	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-8	H	$Cl$	$Cl$	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-9	H	H	H	Co	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-10	H	$CH_3$	H	Co	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-11	H	$CH_3$	$CH_3$	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-12	H	$CH_3$	$CH_3$	Ni	$N^+(CH_3)_5C_{10}H_{15}$
Q3-13	$Cl$	$Cl$	$Cl$	Ni	$N^+(CH_3)_5C_{10}H_{15}$
Q3-14	H	$Cl$	$Cl$	Ni	$N^+(CH_3)_5C_{10}H_{15}$
Q3-15	H	$N(CH_3)_2H$	H	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-16	H	$N(CH_3)_2N(CH_3)_2$	H	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-17	H	$N(CH_3)_2CH_3$	H	Ni	$N^+(C_2H_5)_2(C_2H_5)_2$
Q3-18	H	$N(CH_3)_2H$	H	Ni	
Q3-19	H	$N(CH_3)_2Cl$	H	Ni	$N^+(n-C_4H_9)_4$

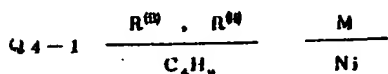
Q3-20  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2 \text{H} \text{H} \text{Ni} \text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2$ 

この他、特開昭50-45027号や昭和58年9月5日付の特許願に記載したものなど。

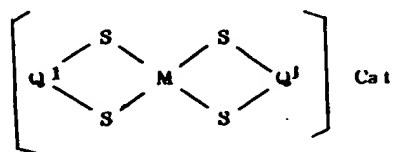
4) 下記式で示されるジチオカルバミン酸キレート系



ここに、 $\text{R}^{\text{III}}$  および  $\text{R}^{\text{IV}}$  はアルキル基を表わす。また、 $\text{M}$  は  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$  等の遷移金属原子を表わす。



5) 下記式で示される化合物



$\text{A}$  は、 $\text{S}$ 、 $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{R}^{\text{III}} \\ \diagdown \text{R}^{\text{IV}} \end{array}$  または  $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Q}^{\text{I}} \\ \diagdown \text{Q}^{\text{I}} \end{array}$  を表

わし。

$\text{R}^{\text{III}}$  および  $\text{R}^{\text{IV}}$  は、それぞれ、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}\text{CO}$ 、 $\text{CONR}^{\text{III}}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}$  または  $\text{SO}_2\text{R}^{\text{III}}$  を表わし、

$\text{R}^{\text{III}} \sim \text{R}^{\text{IV}}$  は、それぞれ、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わし、

$\text{Q}^{\text{I}}$  は、5員または6員環を形成するのに必要な原子群を表わし、

$\text{Cat}$  は、カチオンを表わし、

$n$  は1または2である。

ここに、 $\text{M}$  は、遷移金属原子を表わし、

$\text{Q}^{\text{I}}$  は、 $-\text{C}=(\text{Q}^{\text{II}})$  または  $-\text{C}-\text{CN}(\text{Q}^{\text{II}})$  を表わし、



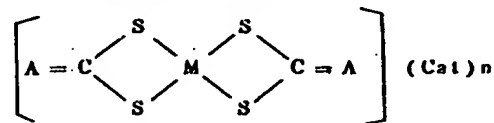
表わし、

$\text{Cat}$  は、カチオンを表わす。

	M	Q	Cat
Q5-1	Ni	Q <sup>12</sup>	2C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Q5-2	Ni	Q <sup>12</sup>	2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
Q5-3	Co	Q <sup>12</sup>	2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
Q5-4	Cu	Q <sup>12</sup>	2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
Q5-5	Pd	Q <sup>12</sup>	2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>

この他、特開昭58-125654号に記載したもの。

6) 下記式で示される化合物



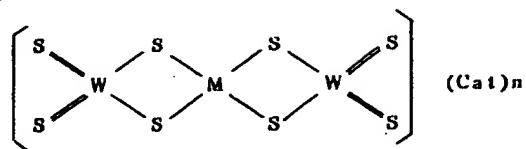
ここに、

$\text{M}$  は、遷移金属原子を表わし、

	M	A	Cat
Q6-1	Ni	S	2(n-C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
Q6-2	Ni	S	2[n-C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N] <sup>+</sup>
Q6-3	Ni	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$	2Na
Q6-4	Ni	C(CN) <sub>2</sub>	2[(n-C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>3</sub> N] <sup>+</sup>
Q6-5	Ni	*	2[(n-C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N] <sup>+</sup>
Q6-6	Ni	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$	2[(n-C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N] <sup>+</sup>

この他、特願昭58-127074号に記載したものの。

7) 下配式で示される化合物



ここに、Mは、遷移金属原子を表わし、  
Catは、カチオンを表わし、  
nは1または2である。

	M	Cat
Q7-1	Ni	$2[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]$
Q7-2	Ni	$2[(n-\text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N})]$

この他、特願昭58-127075号に記載したものの。

8) ビスフェニルチオール系

Q8-1 Ni-ビス(オクタルフエニル)サルファイド

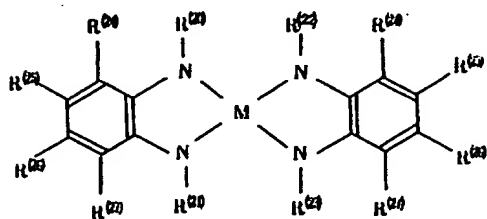
9) 下配式で示されるチオカテコールキレート

ここに、 $\text{R}^{00}$ は、1箇の基を表わし、  
 $\angle$ は、0~6であり、  
Mは、遷移金属原子を表わし、  
Catは、カチオンを表わす。

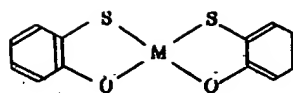
	M	$\text{R}^{00}$	$\angle$	Cat
Q10-1	Ni	H	0	$\text{N}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$
Q10-2	Ni	$\text{CH}_3$	1	$\text{N}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$

この他、特願昭58-143531号に記載したものの。

11) 下配の両式で示される化合物



系

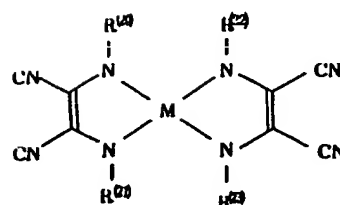
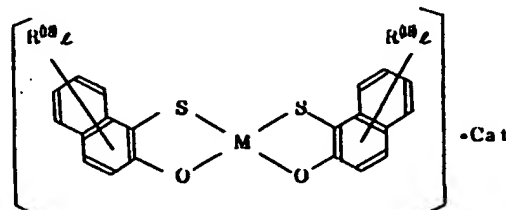


ここに、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

また、Mは一価荷をもち、カチオン(Cat)と塩を形成していてもよく、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

	M	Cat
Q9-1	Ni	$\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

10) 下配式で示される化合物



ここに、上記一般式〔I〕および〔II〕において、

$\text{R}^{00}$ ,  $\text{R}^{01}$ ,  $\text{R}^{02}$ および $\text{R}^{03}$ は、それぞれ水素原子または1箇の基を表わし、

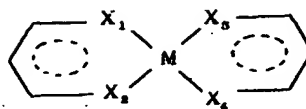
$\text{R}^{04}$ ,  $\text{R}^{05}$ ,  $\text{R}^{06}$ および $\text{R}^{07}$ は、水素原子または1箇の基を表わすが、 $\text{R}^{04}$ と $\text{R}^{05}$ ,  $\text{R}^{06}$ と $\text{R}^{07}$ ,  $\text{R}^{04}$ と $\text{R}^{06}$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

また、Mは、遷移金属原子を表わす。

この他、特願昭58-145294号に記載し

たもの。

12) 下配式で示される化合物



ここに、Mは、Pt、NiまたはPdを表わし、

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>は、それぞれ、OまたはSを表わす。

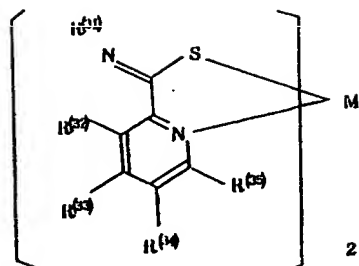
	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
Q12-1	Ni	O	O	O	O
Q12-2	Ni	S	S	S	S

この他、特願昭58-145295号に記載し

たもの。

13) 下配式で示される化合物

式	R <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	R <sup>(3)</sup>	R <sup>(4)</sup>	R <sup>(5)</sup>	M
Q11-1-1 (1)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	Ni
Q11-2 (1)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO	Ni



ここに、R<sup>(1)</sup>は、置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基であり、

R<sup>(2)</sup>、R<sup>(3)</sup>、R<sup>(4)</sup>およびR<sup>(5)</sup>は、水素原子または1価の基を表わすが、R<sup>(2)</sup>とR<sup>(3)</sup>、R<sup>(4)</sup>とR<sup>(5)</sup>は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

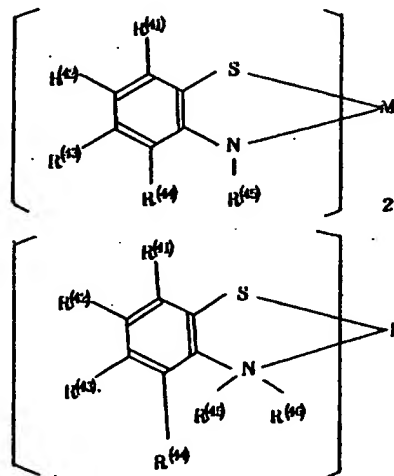
また、Mは、遷移金属原子を表わす。

	R <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	R <sup>(3)</sup>	R <sup>(4)</sup>	R <sup>(5)</sup>	M
Q13-1	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	Ni
Q13-2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Ni
Q13-3	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	benz		Ni

この他、特願昭58-151928号に記載し

たもの。

14) 下配式で示される化合物



ここに、R<sup>(1)</sup>、R<sup>(2)</sup>、R<sup>(3)</sup>およびR<sup>(4)</sup>は、それぞれ、水素原子または1価の基を表わすが、R<sup>(2)</sup>とR<sup>(3)</sup>、R<sup>(4)</sup>とR<sup>(5)</sup>は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

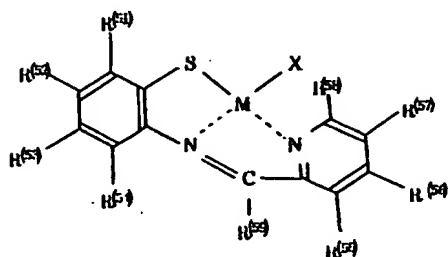
また、 $R^{(4)}$  および  $R^{(5)}$  は、水素原子または1箇の基をあらわす。

さらに、 $M$  は、遷移金属原子を表わす。

	$R^{(4)}$	$R^{(5)}$	$R^{(4)}$	$R^{(4)}$	$R^{(4)}$	$M$
Q14-1	H	H	H	H	H	Ni
Q14-2	H	H	$C_6H_5OCO$	H	H	Ni

この他、特願昭58-151929号に記載したもの。

15) 下記式で示される化合物



ここに、 $R^{(4)}$ 、 $R^{(5)}$ 、 $R^{(4)}$ 、 $R^{(5)}$ 、 $R^{(4)}$ 、 $R^{(5)}$ 、 $R^{(4)}$  および  $R^{(5)}$  は、それぞれ、水素原子または1箇の基を表わすが、

$M$	Ni	Ni
$X$	$Cl$	$Cl$
$R^{(4)}$	H	H
$R^{(5)}$	H	H
$R^{(4)}$	H	H
$R^{(5)}$	H	H
$R^{(4)}$	H	H
$R^{(5)}$	H	H
$R^{(4)}$	H	$C_6H_5OCO$
$R^{(5)}$	$C_6H_5$	H
$R^{(4)}$	H	H
Q15-1		
Q15-2		

$R^{(4)}$  と  $R^{(5)}$ 、 $R^{(4)}$  と  $R^{(5)}$ 、 $R^{(4)}$  と  $R^{(5)}$ 、 $R^{(4)}$  と  $R^{(5)}$ 、 $R^{(4)}$  と  $R^{(5)}$  および  $R^{(4)}$  と  $R^{(5)}$  は、互いに組合して6員環を形成してもよい。

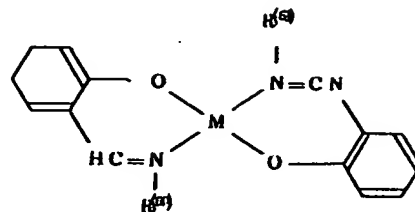
$R^{(5)}$  は、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアール基を表わす。

$X$  は、ハロゲンを表わす。

$M$  は、遷移金属原子を表わす。

この他、特願昭58-153392号に記載したもの。

16) 下記式で示されるサリチルアルデヒドオキシム系



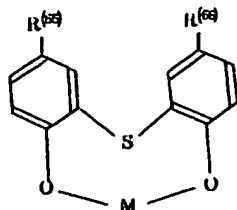
ここに、 $R^{(4)}$  および  $R^{(5)}$  は、アルキル基を表わし、 $M$  は、Ni、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属原子を表わす。

	$R^{(4)}$	$R^{(5)}$	$M$
Q16-1	$i-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	Ni
Q16-2	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Ni
Q16-3	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Co
Q16-4	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Cu
Q16-5	$C_6H_5$	$C_6H_5$	Ni
Q16-6	$C_6H_5$	$C_6H_5$	Co
Q16-7	$C_6H_5$	$C_6H_5$	Cu

Q16-8  $\text{NHC}_6\text{H}_5$   $\text{NHC}_6\text{H}_5$  Ni

Q16-9 OH OH Ni

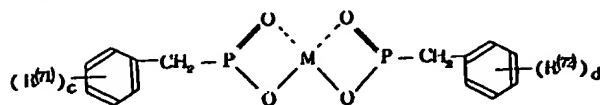
17) 下記式で示されるチオビスフェノレートキレート系



ここに、Mは前記と同じであり、 $R^{(a)}$  および  $R^{(b)}$  は、アルキル基を要す。またMは一価銲をもち、カチオン (Cat) と塩とを形成していてもよい。

	$R^{(a)}, R^{(b)}$	M	Cat
Q17-1	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Ni	$\text{N}^+\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Q17-2	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Co	$\text{N}^+\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Q17-3	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Ni	—

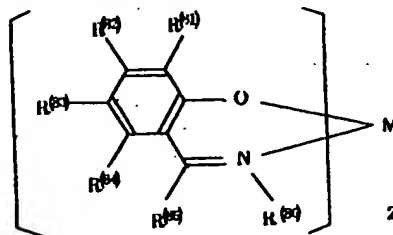
18) 下記式で示される亜ホスホン酸キレート系



ここに、Mは前記と同じであり、 $R^{(a)}$  および  $R^{(b)}$  は、アルキル基、水酸基等の置換基を要す。

	$R^{(a)}, R^{(b)}$	M
Q18-1	$3\text{-t-C}_6\text{H}_7, 5\text{-t-C}_6\text{H}_7, 6\text{-OH}$	Ni

19) 下記各式で示される化合物



ここに、 $R^{(a)}, R^{(b)}, R^{(c)}$  および  $R^{(d)}$  は、水素原子または1価の基を表わすが、

$R^{(a)}$  と  $R^{(b)}$ ,  $R^{(c)}$  と  $R^{(d)}$ ,  $R^{(a)}$  と  $R^{(d)}$  は、互いに結合して、6員環を形成してもよい。

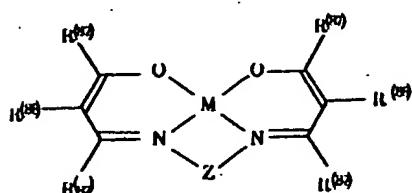
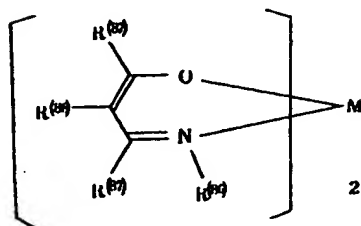
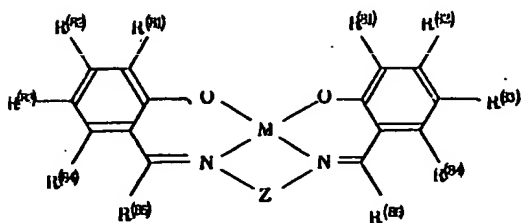
$R^{(a)}$  および  $R^{(b)}$  は、それぞれ、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

$R^{(c)}$  は、水素原子、水酸基または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

$R^{(d)}$  は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基を表わす。

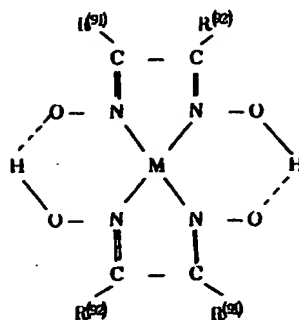
Zは、5員または6員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

Mは、遷移金属原子を表わす。



この他、特願昭58-153393号に記載したもの。

20) 下記式で示される化合物



ここに、 $R^{(a1)}$  および  $R^{(a2)}$  は、それぞれ水素原子、置換または非置換のアルキル基、アリール基、アシル基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリーロキシカルボニル基を従わし、

Mは遷移金属原子を従わす。

	$R^{(a1)}$	$R^{(a2)}$	M
Q20-1	$nC_6H_5$	$CH_3$	Ni
Q20-2	$CH_3$	$CH_3O-\phi-NHCO$	Ni

この他、特願昭58-155359号に記載したもの。

この他、他のクエンチャーとしては、下記のようなものがある。

21) ベンゾエート系

Q21-1 既存化学物質3-3040〔テヌビーン120(タバガイギー社製)〕

22) ヒンダードアミン系

Q22-1 既存化学物質5-3732〔SANTOLLS-770(三共製薬社製)〕

これら各クエンチャーは、色素1モルあたり0.01~12モル、特に0.1~1.2モル程度含有される。

なお、クエンチャーの極大吸収波長は、用いる色素の極大吸収波長以上であることが好ましい。

これにより、再生劣化はきわめて小さくなる。

この場合、両者の差は0か、350nm以下であることが好ましい。



このような記録層を設けするには、一般に常法に従い塗設すればよい。

そして、記録層の厚さは、通常、 $0.03 \sim 10 \mu$ 程度とされる。

なお、このような記録層には、その他、他の色素や、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、そして架橋剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を設けするには、通常、基体上に所定の溶媒を用いて塗布、乾燥すればよい。

なお、塗布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、ア

ルコール系などを用いればよい。

このような記録層を設ける基体の材質には特に制限はなく、各種樹脂、ガラス、セラミックス、金属等いずれであってもよいが、書き込み光および読み出し光に対して実質的に透明であるものが好ましい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト等いずれであってもよい。

なお、基体は、通常、トラッキング用の溝を有する。

また、基体用の樹脂材質としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン、メチルペンテンポリマー等の、みぞ付きないしみぞなし基体が好適である。

これらの基体には、耐溶剤性、ぬれ性、表面張力、熱伝導度等を改善するために、基体上にプライマーをコーティングすることもできる。

プライマーとしては、例えば、チタン系、シラン系、アルミ系のカップリング剤や、各種感光性樹脂等を用いることができる。

また、記録層上には、必要に応じ、各種最上層保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。ただし、記録層は単層膜とし、反射層を、記録層の上または下に積層しないことが好ましい。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであってもよく、その両面に記録層を有するものであってもよい。また、基体の一面上に記録層を塗設したものを2つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隔をもって対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

#### IV 発明の具体的な作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき記録層中の色素の発熱により、色素が融解し、ビットが形成される。

このように形成されたビットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光、特に反射光を検出することにより読み出される。

この場合、記録および読み出しは、基体側から行っても、記録層側から行ってもよいが、基体をとおして行うことが好適である。

そして、一旦記録層に形成したビットを光ないし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

なお、記録ないし読み出し光としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、Arレーザー、He-Cdレーザー等を用いることができる。

## V 発明の具体的効果

本発明によれば、読み出し光による再生劣化がきわめて小さくなる。

そして、耐光性も格段と向上し、明室保存による特性劣化がきわめて少ない。

そして、消光および書き込みを行うようなときにも特性の劣化が少ない。

また、反射層を積層しなくても、基体をとおして書き込みと読み出しを行うことができる。

そして、溶解性が良好で、結晶化も少ない。

## VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例 1

下記表 1 に示される色素 D、樹脂 R、クエンチャー Q とを用い、表 1 に示される割合にて所定の溶媒中に溶解し、表面処理した直径 3.0 cm のアクリルディスク基板上に、0.07  $\mu\text{m}$  の厚さに積布設層して、各種媒体をえた。

この場合、消光比は、後述の読み出し光の媒体表面の反射率の、ビット部における減衰度である。

これとは別に、パルス巾を 100 nsec として書き込みを行った。

1 mW の He-Ne レーザーまたは半導体レーザー読み出し光を、1  $\mu\text{sec}$  巾、3 KHz のパルスとして照射して、ディスク表面におけるピーク-ピーク間の当初の C/N 比と、回転を停止したディスク表面へ 5 分間照射した後の、基体表面側からの反射率の変化 (%) を測定した。

これらの結果を表 1 に示す。

この場合、表 1 において、NC は、窒素含量 11.5 ~ 12.2 %、JIS K 6703 にもとづく粘度 80 秒のニトロセルロースである。

さらに、用いた色素は、上記にて例示した No. のものを用いた。

加えて、用いたクエンチャーは、上記にて例示したものの No. で示される。

そして、表 1 には、R/D の重量比と、Q/D の重量比とが併記される。

このようにして作成した各媒体につき、これを 1800 rpm で回転させながら、He-Ne レーザー (632.8 nm) または AlGaAs-GaAs 半導体レーザー (830 nm) の記録光を 1  $\mu\text{m}$   $\phi$  に集光し (集光部出力 10 mW)、所定周波数でパルス列状に照射した。

各媒体につき、書き込み光のパルス巾を変更して照射し、消光比 1.4 が得られるパルス巾を測定し、その逆数をとって書き込み感度とした。

表 1

媒 体 No.	色 素 (D) No.	樹 脂 (R)	クエンチャー (Q) No.	R / D (重量比)	Q / D (重量比)	使 用 レーザ	感 度 (nsec) <sup>-1</sup>	S / N 比 (dB)	反射率 変 化 (%)
1	D 1 7	—	—	0	0	He - Ne	$8.3 \times 10^{-3}$	4 8	- 5 8
2	D 1 7	—	Q 1	0	1 / 2	"	$5.8 \times 10^{-3}$	4 7	- 4
3	D 1 7	—	Q 6	0	1 / 2	"	$5.8 \times 10^{-3}$	4 7	- 5
4	D 2 1	—	Q 6	0	1 / 2	"	$5.9 \times 10^{-3}$	4 8	- 6
5	D 1 7	N C	Q 6	1 / 5	2 / 5	"	$5.8 \times 10^{-3}$	4 7	- 5
6	D 1 5	—	Q 6	0	2 / 5	半 導 体	$8.7 \times 10^{-3}$	4 8	- 3

表 1 に示される結果から、本発明の効果がある  
からである。

出 願 人    ティーディーケイ株式会社  
代 理 人    弁 理 士    石   井   陽

第1頁の続き

⑨発 明 者	高 橋	一 夫	東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
⑩発 明 者	黒 岩	顯 彦	東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内